

# FLAME RETARDANT, PREPARATION THEREOF AND FLAME- RETARDED RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

**Publication number:** JP2000226420 (A)

**Publication date:** 2000-08-15

**Inventor(s):** FUJII HIDEYUKI +

**Applicant(s):** MITSUBISHI RAYON CO +

**Classification:**






- **international:** *C08F283/12; C08F285/00; C08F290/06; C08F291/00; C08L101/00; C08L51/00; C08L51/06; (IPC1-7): C08F285/00; C08F291/00; C08L101/00; C08L51/00*

- **European:** *C08F283/12; C08F290/06F; C08L51/06S*

**Application number:** JP19990027177 19990204

**Priority number(s):** JP19990027177 19990204

**Also published as:**

 EP1174466 (A1)  
 EP1174466 (B1)  
 WO0046293 (A1)  
 DE60031663 (T2)  
 DE60031663 (T8)

[more >>](#)

**Abstract of JP 2000226420 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flame retardant which exerts a high flame retardance- imparting property and an excellent handleability and kneading ability at kneading and allows little deterioration of molded appearance and physical properties of a thermoplastic resin composition when added to the composition. **SOLUTION:** A flame retardant comprises a graft copolymer (A) prepared by graft polymerizing to a complex polymer ((a-1)+(a-2)) comprising (a-1) an aromatic group-containing polyorganosiloxane and (a-2) a vinyl polymer, (a-3) at least one monomer chosen from aromatic alkenyl compounds, methacrylic esters, acrylic esters and vinyl cyanide compounds. A preparation process of this flame retardant and a flame-retardant resin composition containing this are also provided.

.....  
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-226420

(P2000-226420A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	4 J 0 0 2
285/00		285/00	4 J 0 2 6
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	
101/00		101/00	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)			
(21)出願番号	特願平11-27177	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成11年2月4日(1999.2.4)	(72)発明者	藤井 秀幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
		Fターム(参考)	4J002 AA01W BN20X FD136 4J026 AA45 AB44 BA04 BA27 BA31 BB01 DA04 DB04 GA09

(54)【発明の名称】 難燃剤、その製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 高い難燃付与性と良好な混練時の取り扱い性と混練性を示しかつ添加により熱可塑性樹脂組成物の成形外観、物性の低下の少ない難燃剤を提供すること。

【解決手段】 (a-1)芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンと(a-2)ビニル重合体とからなる複合重合体((a-1)+(a-2))に、(a-3)芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアニ化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体(A)からなる難燃剤とその製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a-1) 芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンと (a-2) ビニル重合体とからなる複重合体 ((a-1) + (a-2) 重合体) に、(a-3) 芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体をグラフト重合してなるグラフト重合体 (A) からなる難燃剤。

【請求項2】 芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンラテックス存在下で、ビニル単量体をラジカル重合して複重合体を形成した後、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体をグラフト重合して得られたグラフト重合体ラテックスより、重合体を粉体状に回収することを特徴とする難燃剤の製法。

【請求項3】 請求項1記載の難燃剤と熱可塑性樹脂とからなる難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃剤、その製法およびこれを含む難燃性樹脂組成物に関し、より詳しくは熱可塑性樹脂に優れた難燃性を付与するポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体からなる難燃剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 家電、OA機器、建材部品および車両部品等に使用される熱可塑性樹脂の難燃性は、火災時の延焼による火災拡大を防止するために年々高いレベルが要求されている。

【0003】 従来、これら熱可塑性樹脂の難燃性を付与する方法としては、ポリ塩化ビニル等のハロゲン含有樹脂を使用あるいは混合して使用する方法、多量のハロゲン含有化合物（ハロゲン系難燃剤）を添加する方法、リン含有化合物（リン系難燃剤）を添加する方法および金属水酸化物等を添加する方法が一般的であった。

【0004】 しかしながら、ハロゲン含有樹脂あるいはハロゲン系難燃剤を含む難燃性熱可塑性樹脂組成物は、燃焼時、熱分解時に腐食性ガスおよび有毒性ガスを発生させたり、難燃剤として使用されるアンチモン化合物が有毒性を有するなどの問題を有していた。

【0005】 また、リン系難燃剤および金属水酸化物は、比較的難燃性付与効果が低く、熱可塑性樹脂を難燃化させるのに多量添加させる必要があり、熱可塑性樹脂の本来有していた物性を低下させたり、成形品の表面外観を損なわせる等の欠点を有していた。

【0006】 これら従来型難燃剤ののしっている課題を解決するために、種々の新規な難燃剤について検討がなされている。

【0007】 このうちポリオルガノシロキサン等のケイ

素化合物は、有毒ガス等の発生の少ない環境調和型難燃剤として種々の研究者により検討がなされている。

【0008】 例えば、特公平3-48947号公報には、R3SiO<sub>0.5</sub>単位 (M単位) とSiO<sub>2</sub>単位 (Q単位) からなるシリコーン樹脂、シリコーンおよび第IIA族金属塩がプラスチックの難燃化に有効であると記載されている。また、特公昭62-60421号公報には、

RSiO<sub>1.5</sub>単位 (T単位) を80重量%以上含むポリシロキサン樹脂が熱可塑性非シリコーンポリマーの難燃化に有効であると記載されている。

【0009】 しかしながら、特公平3-48947号公報および特公昭62-60421号公報に記載されている、シリコーン樹脂あるいはポリシロキサン樹脂を熱可塑性樹脂に添加して難燃化させる方法では、添加するシリコーン樹脂あるいはポリシロキサン樹脂の熱可塑性樹脂中での分散性が不十分であり、特に特公平3-48947号公報の実施例には、シリコーン樹脂を添加して難燃化させた樹脂成形品に層状剥離が認められたと記載されている。

【0010】 また、特開平10-139964号公報には、R2SiO<sub>1.0</sub>とRSiO<sub>1.5</sub>で示される単位をもつ重量平均分子量が10000以上27000以下であるシリコーン樹脂が芳香環を含有する非シリコーン樹脂を効率的に難燃化できると記載されている。

【0011】 しかしながら、特開平10-139964号公報記載のシリコーン樹脂は、非シリコーン樹脂との混練時に混練機からの樹脂の吐出の乱れが生じるなど混練性に劣り、これを向上させるためには実施例に示されているようにシリカ粉等の無機充填剤を組み合わせる必要があり、これによって得られる難燃性樹脂組成物の物性、成形性が損なわれたといった欠点を有していた。

【0012】 また、特開平5-202280号公報には、ポリオルガノシロキサン液体-充填材ブレンドを含む難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が、特開平8-13712号公報には、ポリオルガノシロキサン重合体とシリカ充填材とからなるシリコーン樹脂重合体粉末を有機樹脂に分散させて難燃化させる方法がそれぞれ提案されている。

【0013】 これらの方法では、ポリオルガノシロキサンと充填材とを組み合わせることによって、有機樹脂との混練性（特に混練時の取り扱い性）および難燃性は向上するものの、充填材の使用に由来する樹脂成形品の表面外観（特に表面平滑性）の低下や耐衝撃性等の機械特性低下といった問題があった。

【0014】 また、特開昭63-137964号公報および特開平1-318069号公報には、シリコーンを耐炎性添加剤として使用する方として、シリコーン乳剤と有機熱可塑性重合体分散物とを特定条件で混合した後、凝固回収したシリコーン含有粉末状重合体混合物を熱可塑性樹脂中に混入させることが提案されている。

【0015】これらの方法では、難燃性樹脂調整時の混練性およびシリコン含有重合体混合物の取り扱い性は優れるものの、シリコン含有重合体混合物の耐炎性付与効果が十分ではなく、実施例に示されるように臭素含有化合物やリン含有化合物といった他の難燃剤を併用させる必要があった。

【0016】一方、特開平5-339510号公報および特開平8-302211号公報には、それぞれ特定の構造のポリオルガノシロキサン樹脂を熱可塑性樹脂に添加することによって、難燃性を付与する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、用いるポリオルガノシロキサン樹脂の難燃付与性が十分ではなくリン酸エステル等の他の難燃剤を併用させる必要があった。

【0017】また、ポリオルガノシロキサンを熱可塑性樹脂に組み合わせる方法として、特許第2558126号公報に、ポリオルガノシロキサン成分とアルキル（メタ）アクリレート成分とが分離できないように相互に絡み合った複合高分子にビニル単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体をポリカーボネート樹脂に添加する方法が提案され、また特開平7-316409号公報には、このグラフト共重合体がポリカーボネート樹脂組成物の難燃性付与に効果があることが記載されている。しかしながら特開平7-316409号公報の方法では複合高分子系グラフト共重合体の難燃付与性が十分ではなく、リン酸エステル系化合物といった難燃剤を併用させる必要があり、併用する難燃剤に起因する成形性の低下、物性の低下といった問題があった。

【0018】すなわち、従来はポリオルガノシロキサンを用いた熱可塑性樹脂の難燃化の方法として、高い難燃付与性と良好な混練時の取り扱い性と混練性を示しかつ添加により熱可塑性樹脂組成物の成形外観、物性の低下の少ないポリオルガノシロキサン系難燃剤は、見出されておらず、これらを満足する難燃剤の開発が強く望まれていた。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い難燃付与性と良好な混練時の取り扱い性と混練性を示しかつ添加により熱可塑性樹脂組成物の成形外観、物性の低下の少ない難燃剤を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリオルガノシロキサンを含有する重合体について、これを熱可塑性樹脂に添加した樹脂組成物の難燃性について鋭意検討した結果、驚くべきことに、特定の構成成分によって構成されるポリオルガノシロキサンとビニル重合体とからなる複合重合体にビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体が難燃剤として効率よく熱可塑性樹脂を難燃化できることを見出し本発明に到達した。

【0021】すなわち本発明は、(a-1)芳香族基を

含有するポリオルガノシロキサンと(a-2)ビニル重合体とからなる複合重合体((a-1)+(a-2))に、(a-3)芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体(A)からなる難燃剤とその製法および含有難燃性樹脂組成物にある。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明におけるグラフト共重合体(A)を構成する芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)としては、ポリシロキサン側鎖および/または末端に芳香族基を含有するポリオルガノシロキサンであり、芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフタレン基および4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-クロロフェニル基等の置換フェニル基等が挙げられる。このうちポリオルガノシロキサン(a-1)の製造のし易さを考慮するとフェニル基が好ましい。

【0023】さらに芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)は、ポリシロキサン側鎖および/または末端に芳香族基以外の有機基を含有することができ、その際含有される有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、メルカプトプロピル基等のメルカプト置換アルキル基、アミノプロピル基等のアミノ置換アルキル基、γ-メタクリロキシプロピル基等のメタクリル基含有置換基、ビニル基、シクロヘキシル基等の環状基、フルオロアルキル基およびエポキシ基含有置換基等が挙げられる。

【0024】芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)の具体例としては、ジフェニルシロキサン単位とメチルシロキサン単位を構成成分とするポリオルガノシロキサンおよびメチルフェニルシロキサンを構成成分とするポリオルガノシロキサン等である。

【0025】本発明のポリオルガノシロキサン(a-1)は、上記のごとき芳香族基を含有する必要がある。芳香族基を含有しないポリオルガノシロキサンを構成成分とした場合は、難燃剤としての性能すなわち熱可塑性樹脂への難燃付与効果が劣る。また、本発明の芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)は、シロキサン結合を介した架橋構造あるいは枝分かれ構造を形成させることができる。

【0026】本発明の芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)の最も好ましい形態は、メタクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル基等のビニル重合性官能基を側鎖および/または末端に有するジフェニルポリシロキサン、メタクリロイルオキシ基、メルカプト基、ビニル基等のビニル重合性官能基を側鎖および/または末端に有するジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体およびメタクリロイルオキシ基、メル

カプト基、ビニル基等のビニル重合性官能基を側鎖および／または末端に有するフェニルメチルポリシロキサンである。

【0027】上記好ましいポリオルガノシロキサン(a-1)に含有されるビニル重合性官能基は、本発明のグラフト共重合体(A)製造時に芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)とビニル重合体(a-2)とからなる複重合体((a-1)+(a-2))の製造を容易にさせる効果がある。

【0028】上記芳香族基を含むポリオルガノシリコン(a-1)の製法としては、芳香族基を含むシリコン化合物に必要に応じて芳香族基を含むシリコン化合物、ビニル重合性官能基含有シリコン、シリコン系架橋剤および/または枝分かれ剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラックスを、高圧回転による剪断力で微粒子化するホモミキサー、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモミキサー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和する方法が挙げられる。

【0029】重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合する方法と、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等がある。

【0030】また、ポリロガシロキサン（a-1）の製造に用いる芳香族基を含有するシロキサン化合物としては、3環状以上のジフェニルシロキサン系環状体、フェニルメチルシロキサン系環状体等の芳香族基含有環状シロキサン化合物、ジフェニルジメチルシロキサン等の芳香族基含有アルコキシシロキサン化合物、直鎖ジフェニルシロキサンオリゴマー、直鎖ジフェニルシロキサンのジメチルシロキサンオリゴマー、直鎖フェニルメチルシロキサンオリゴマー、直鎖フェニルメチルシロキサンジメチルシロキサンオリゴマー、直鎖ジフェニルシロキサンフェニルメチルシロキサンオリゴマー等の芳香族基含有直鎖シロキサンオリゴマー等が挙げられ、このうちポリロガシロキサン（a-1）の調製に易いおよびこれを含有するグラフト共重合体（A）の調製のし易さを考慮すると、直鎖ジフェニルシロキサンオリゴマー、直鎖ジフェニルシロキサンジメチルシロキサンオリゴマー、直鎖ジフェニルシロキサンフェニルメチルシロキサンオリゴマー等の芳香族基含有直鎖シロキサンオリゴマーが好ましく、さらに好ましくは、25℃での粘度が1000 cP以下の芳香族基含有直鎖シロキサンオリゴマーであり、さらに好ましくは末端に水酸基あるいはアルコキシ基を含有する25℃での粘度が500 cP以下の直鎖ジフェニルシロキサンオリゴマー、直鎖ジフェニルシロキサンジメチルシロキサンオリゴマー

直鎖フェニルメチルシロキサンオリゴマーから選ばれた芳香族基含有直鎖シロキサンオリゴマーである。

【0031】また任意に用いられる芳香族基を含有しないシロキサン化合物の具体例としては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体等が挙げられる。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でもは二種以上混合して用いられる。

【0032】また、芳香族基を含有するポリオキサノシロキサン（a-1）製造に任意に用いられるビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有し、かつジオルガノシロキサンとシロキサン結合を介して結合するものであり、ジオルガノシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシラン化合物が好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルメジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシブチルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシペンチルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシヘキシルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシオクチルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシデシルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシドデシルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシステアールメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシオクタデシルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシヘキサデシルメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシオクタデシルメチルシラン、さらに $\alpha$ -メルカプトプロピルメジメチルシラン、 $\alpha$ -メルカプトブチルメチルシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独または二種以上の混合物として用いることができる。

【0033】また、芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン（a-1）製造に任意に用いられるシロキサン系架橋剤および/または枝分かれ剤としては、3官能性または4官能性のシロキサン系架橋剤、例えばトリメトキシシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。

[0034] また、本発明に於けるポリオルガノシロキサン(a-1)製造の際用いる乳化剤としては、アミノ系系乳化剤が好ましく、アキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が好ましく使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどのスルホン酸系系乳化剤が好ましい。これらの乳化剤は、溶液の粘度の割合100重量部に対して0.05〜5重量部の範囲で使用する。使用量が多いと分散状態が不安定と

なり微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また、使用量が多いとこの乳化剤に起因する樹脂組成物成形品が着色するようになる。

【0035】シロキサン混合物、乳化剤、水および／または酸触媒を混合する方法は、高速撹拌による混合、ホモジナイザーなどの高压乳化装置による混合などがあるが、ホモジナイザーを使用した方法は、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい方法である。

【0036】ポリオルガノシロキサン(a-1)の重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種または二種以上を組み合わせ用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサンラテックスの安定化作用にも優れている点で脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、n-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスの乳化剤成分に起因する樹脂組成物の着色を低減させることができる。

【0037】ポリオルガノシロキサンの重合温度は、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。

【0038】ポリオルガノシロキサン(a-1)の重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、さらに好ましくは5時間以上であり、酸触媒の水溶液中にシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを滴下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。重合の停止は、反応液を冷却し、さらにラテックスを苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することによって行うことができる。

【0039】この際、反応液を冷却し、中和させる前に室温以下の温度で10時間以上好ましくは20時間以上放置することによって、ポリオルガノシロキサンの重合度が増加し、これによってグラフト重合体(A)の調整時の重合ラテックスの保存安定性が向上する傾向を示す。

【0040】本発明におけるグラフト共重合体(A)を構成するビニル重合体(a-2)は、ビニル単体の重合体であり、好ましくは一官能性のビニル単体と多官能性ビニル単体の共重合により得られる架橋性重合体である。

【0041】ビニル重合体(a-2)の製造に用いる一官能性ビニル単体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物、無水マレイン酸等の不飽和酸無水物、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル化合物、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素およびアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。このうち芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)との複重合体((a-1)+(a-2))の形成のし易さを考慮すると、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよび芳香族アルケニルから選ばれた一種以上の単量体が好ましい。

【0042】また、ビニル重合体(a-2)の製造に用いる多官能性ビニル単体としては、アリル(メタ)アクリレート、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能性アルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0043】本発明におけるグラフト共重合体(A)の構成成分である芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)とビニル重合体(a-2)からなる複重合体((a-1)+(a-2))は、ポリオルガノシロキサン(a-1)成分のラテックス中へ上記ビニル単量体を添加し、通常のラジカル重合開始剤を使用させて重合することによって調整できる。ポリ単量体を添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン(a-1)成分のラテックスと一括で混合する方法とポリオルガノシロキサン(a-1)成分のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。なお、得られるグラフト共重合体(A)を含む樹脂組成物の難燃性を考慮するとポリオルガノシロキサン(a-1)成分のラテックスを一括で混合する方法が好ましい。

【0044】本発明における複重合体((a-1)+(a-2))中の芳香族基を含有するポリオルガノシロキサン(a-1)の量は特に限定されるものではないが、グラフト共重合体(A)の難燃性としての性能(難燃付与性)を考慮すると、10~99重量%であることが好ましい。10重量%未満ではポリオルガノシロキサン量が少いため難燃付与性が低くなりやすく、また、一方、99重量%を超えるとグラフト共重合体(A)の熱可塑性樹脂中での分散性が低下し、成形品の表面外観の低下が発生しやすくなる。グラフト共重合体(A)の難燃付与性とこれを含む樹脂組成物の成形外観の両方を考慮すると、複重合体((a-1)+(a-2))中のポリオルガノシロキサン(a-1)の量は、より好ましくは50~95重量%、さらに好ましくは60~95

重量%である。

【0045】重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0046】複合重合体（(a-1) + (a-2)）を得るに当っての重合温度は特に限定されないが50〜90℃の温度で行うことが好ましい。

【0047】本発明のグラフト共重合体（A）は、上記の如く乳化重合によって製造された複合重合体に、(a-3) 芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアニ化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体をグラフト重合することによって製造することができる。

【0048】グラフト共重合体（A）を得るのに使用される、芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアニ化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。このうち、グラフト共重合体（A）の難燃性とこれを含む樹脂組成物の成形外観を考慮すると、スチレンとアクリロニトリルの混合物およびメタクリル酸メチルが好ましい。

【0049】グラフト重合は、複合重合体（(a-1) + (a-2)）のラテックスに、(a-3) 芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアニ化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種の単量体を加え、ラジカル重合により一段あるいは多段で行うことができる。また、上記グラフト重合において用いる単量体中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調整するための各種連鎖移動剤を添加することができる。

【0050】本発明におけるグラフト共重合体（A）を構成するのに使用される単量体である（a-3）成分の量は、特に限定されないがグラフト共重合体（A）に対し（a-3）成分が0.1〜50重量%であることが好ましい。（a-3）成分量が0.1重量%未満ではグラフト共重合体（A）を含む樹脂組成物の成形外観が低下する傾向を示し、一方、50重量%を超えるとグラフト共重合体（A）の難燃付与効果が低くなる傾向を示す。グラフト共重合体（A）の難燃付与効果とこれを含む樹脂組成物の成形外観の両方を考慮すると、（a-3）成分のより好ましい範囲は1〜30重量%、さらに好ましく

は1〜20重量%、さらに好ましくは1〜15重量%である。

【0051】グラフト重合体（A）を得るに当っての重合温度は特に限定されないが、60〜90℃の温度で行われる。

【0052】また、上記のごとく調整されるグラフト共重合体（A）の粒子径は特に限定されるものではないが、難燃付与性とこれを含む樹脂組成物の耐燃性、成形外観の両方を考慮すると、数平均粒子径が0.05〜1.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.10〜0.50  $\mu\text{m}$ である。

【0053】本発明に係るグラフト共重合体（A）は、上記のごとく製造したグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム、酢酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析・凝固することによりグラフト共重合体を分離し、粉体状に回収することにより製造される。

【0054】本発明に係るグラフト共重合体（A）は、熱可塑性樹脂に添加することにより、添加される熱可塑性樹脂を難燃化する難燃剤として使用される。

【0055】本発明に係る難燃剤の特徴である難燃付与性は、熱可塑性樹脂の難燃性を向上させる機能を示し、これは難燃剤添加有無による樹脂の燃焼性の差を測定することによって評価することができる。

【0056】このような燃焼性の測定方法としては、例えば米国アンダーライダースラボラトリーズ（UL）の燃焼試験、UL94垂直試験等が挙げられ、この試験における試験片の燃焼時間、ドロップ性および燃焼ランクにより評価することができる。

【0057】本発明の難燃剤（グラフト共重合体（A））を熱可塑性樹脂に添加することにより難燃性樹脂組成物を製造することができる。この際用いる熱可塑性樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-アクリレート-スチレン共重合体（ASA樹脂）、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ブタジエン-スチレン共重合体（AES樹脂）、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（PET樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）、スチレン-ブタジエン（SBR）、水素添加SBS、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）等のスチレン系エラストマー、各種ポリオレフィン系エラストマー、各種ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン、メチルメタクリレート-スチレン共重合体（MS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、ポリアセタール樹脂、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE樹脂）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、PPS樹脂、ポリアリレート、液晶ポリエステル樹

脂およびポリアミド樹脂(ナイロン)等が挙げられ、これらは単独あるいは二種以上を併用して用いることができる。特に本発明の難燃剤の難燃付効果が顕著に現れるのは、ポリカーボネート樹脂およびポリカーボネート樹脂とABS樹脂のブレンド体である。

【0058】本発明の難燃剤は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、1～50重量部の範囲、好ましくは3～30重量部の範囲で添加するのが好ましい。

【0059】本発明の難燃剤は、上記熱可塑性樹脂組成物と通常公知の混合混練方法、例えば粉末、ビーズ、またはペレット状態の熱可塑性樹脂に所定量秤量して混合し、得られた混合物を溶融混練する方法等により得ることができる。溶融混練する際には、押出機または、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール等の混練機等を用いばよい。

【0060】本発明の難燃剤を含む難燃性樹脂組成物は、そのまま成形品の製造原料に供することができる。また、さらに必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填剤、難燃助剤等を配合することができる。このうち、ポリテトラフロロエチレンは、燃焼時のドリッピングを抑制させるための難燃助剤として有用である。

【0061】本発明の難燃剤を含む難燃性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等の各種成形方法によって、目的の成形品とされる。

【0062】本発明の難燃剤を含む難燃性樹脂組成物の工業的用途例としては、コネクタ、電線被覆材、ソケット等の各種電気電子部品、パソコン筐体、電池ケース、携帯電話ハウジング、プリンターハウジング、複写機筐体、ファクシミリハウジング等のOA機器、通信機器部品、各種建材部品、シート材、インパネ部品等の自動車内装部品、食器類、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エアコンハウジング等の家電部品、注射器、カテーテル等の医療器材等が挙げられる。

【0063】以下実施例により本発明を説明する。なお、参考例、実施例および比較例において「部」および「%」は特に断らない限り「重量部」および「重量%」を意味する。

【0064】参考例におけるポリオルガノシロキサンラテックスおよび実施例、比較例におけるグラフト共重合体ラテックスの吸光度は、固形分濃度0.5g/Lに調製したラテックスを島津製作所株式会社製紫外線可視分光光度計UV-160を用いて波長700nmの条件で測定した。

【0065】参考例におけるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、ポリオルガノシロキサンラテックスをイソプロピルアルコールに沈殿回収し、これを室温下で真空乾燥した後、テトラヒドロフランに溶解させた溶液をWATERS社製GPCを用いて測定し、リテンションタイムより標準ポリスチレン換算にて求めた。

【0066】実施例および比較例における、樹脂組成物の混練性は、樹脂組成物を二軸押出機にて混練押出し、ペレット化する際に、押出機ダイス口からの樹脂の吐出の状態を目視観察することにより評価した。なお、その際の評価の基準は以下の通りである。

【0067】

○：良好(ダイス口からの樹脂の吐出がスムーズ)

△：やや不良(ダイス口からの樹脂の吐出が時々乱れる)

×：不良(ダイス口からの樹脂の吐出が乱れ、ペレット化困難)

実施例および比較例における樹脂組成物の成形外観は、100mm×100mm×厚さ3mmの射出成形用金型による射出成形を、東芝機械(株)製、射出成形機IS-100ENを用いて、シリンダー設定温度280℃、金型温度80℃、インジェクションスピード50%の条件で行い、得られた成形板の表面を目視観察し、下記の判断基準により成形外観を評価した。

【0068】

○：良好、△：くもり発生、×：くもり発生・光沢低下  
実施例および比較例における樹脂組成物の難燃性は、米国アンダーライザーズ・ラボトリーズ(UL)規格のUL94に規定されている垂直燃焼試験(UL94Vに準拠し、厚み3.2mmおよび1.6mmの射出成形試験片を用いた燃焼試験時の燃焼時間および燃焼時のドリッピングにて評価した)。

【0069】

【実施例】(参考例1)ポリオルガノシロキサンラテックス(S-1)の製造

末端メトキシジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンオリゴマー(東芝シリコン社製XF40-B6197:ジフェニルシロキサン含量=34mol%)99.5部およびアーマタクリロイルオキシプロピルジメチルシメチラン0.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホンナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水400部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより40MPaの圧力で4回処理することで乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセバブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、16時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完了しポリオルガノシロキサンラテックス(S-1)を得た。このようにして得られたポリオルガノシロキサンラテックス(S-1)の固形分は17.5%、吸光度は0.50であった。また、S-1中のポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、20000であった。



【0070】(参考例2) ポリオルガノシロキサンラテックス(S-2)の製造

末端シラノールジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサオリゴマー(東芝シリコン社製YF3804:ジフェニルシロキサン含量=17mol%) 99.5部およびアーマタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水400部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより40MPaの圧力で4回処理することで乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、16時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完了しポリオルガノシロキサンラテックス(S-2)を得た。このようにして得られたポリオルガノシロキサンラテックス(S-2)の固形分は17.5%、吸光度は0.59であった。また、S-2中のポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、80000であった。

【0071】(参考例3) ポリオルガノシロキサンラテックス(S-3)の製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン(東芝シリコン社製TSF-404) 99.5部およびアーマタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン0.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水400部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモミキサーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより40MPaの圧力で4回処理することで乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、16時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完了しポリオルガノシロキサンラテックス(S-3)を得た。このようにして得られたポリオルガノシロキサンラテックス(S-3)の固形分は17.5%、吸光度は0.08であった。また、S-3中のポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、250000であった。

【0072】(実施例1) グラフト共重合体(A-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例1で調製したポリオルガノシロキサンラテックス(S-1)を457g採取し、蒸留水13部を加え、窒素置換をしてから50℃に昇温

し、n-ブチルアクリレート9.8部、アリルメタクリレート0.2部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド(日本油脂(株)社製パークミルP)

0.2部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサンラテックスに浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0.003部、ロングリット0.24部および蒸留水10部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複重合体ラテックスを得た。

【0073】この複重合体ラテックスに、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド(日本油脂(株)社製パークミルP)0.2部とメチルメタクリレート10部との混合液を70℃にて20分間おたり滴下し、その後70℃で2時間保持し、複重合体へのグラフト重合を完了した。また、得られたグラフト共重合体ラテックスの固形分は、18.5%、吸光度は0.57であった。次に、得られたグラフト共重合体ラテックスを塩化カルシウム1.5%の熱水400部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後80℃で16時間乾燥し、白色粉末状のグラフト共重合体(A-1)を得た。

【0074】(実施例2) グラフト共重合体(A-2)の製造

グラフト共重合体A-1の製造において、重合に使用するポリオルガノシロキサンラテックスをS-2に変更した以外は、グラフト共重合体A-1の製造と同様な方法で重合を行って白色粒状のグラフト共重合体A-2を得た。なお、グラフト共重合体A-2を含むラテックスの固形分は18.6%、吸光度は0.66であった。

【0075】(比較例1) グラフト共重合体(B-1)の製造

グラフト共重合体A-1の製造において、重合に使用するポリオルガノシロキサンラテックスをS-3に変更した以外は、グラフト共重合体A-1の製造と同様な方法で重合を行って白色粒状のグラフト共重合体B-1を得た。なお、グラフト共重合体B-1を含むラテックスの固形分は18.5%、吸光度は0.11であった。

【0076】[実施例3～8、比較例2～5]

実施例1～2および比較例1にて製造したグラフト共重合体A-1、A-2およびB-1、ポリカーボネート樹脂(ユーベロンS2000FN;三菱エンジニアリングプラスチック(株)製)およびポリテトラフロロエチレン(F201L;ダイキン工業(株)製)を表1に示す配合量にて計量し、これをヘンシェルミキサーを用いて十分混合した。これら混合物をバレル温度280℃に設定した二軸押出機(PCM-30;池貝鉄鋼(株)製)で賦形して、ベレットを作製した。その際の混練性評価結果を表1に示す。

【0077】得られたベレットをシリンダー温度280℃、金型温度80℃に設定した射出成形機により100

mm×100mm×厚さ3mmの平板を成形した。この成形板の成形外観評価結果を表1に示す。

【0078】次に、シリンドー温度280℃、金型温度80℃に設定した射出成形機により125mm×12.5mm×厚さ3.2mmおよび125mm×12.5mm×厚さ1.6mmの棒状成形板を成形した。これを用いて、UL94垂直燃焼試験を実施した。結果を表1に示す。

【0079】〔比較例6〕ポリカーボネート樹脂（ユービロンS2000FN；三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）だけを上記実施例および比較例と同様の方法で成形プレート化し、これを用いた成形品の成形外観評価および燃焼試験を実施した。結果を表1に示す。

【0080】〔比較例7～8〕ポリカーボネート樹脂（ユービロンS2000FN；三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）、フェニルメチルシリコーンオ

イル（東芝シリコーン社製TSF-433）およびポリテトラフルオロエチレン（F201L；ダイキン工業（株）製）を表1に示す配合量にて計量し、これをベンシュルミキサーを用いて十分混合した。これら混合物をバレル温度280℃に設定した二軸押出機（PCM-30；池貝鉄鋼（株）製）で押出して、ペレットを作製した。その際の混練性評価結果を表1に示す。

【0081】なお、比較例8の配合物は押出機での混練性が不良であり、ペレットを得ることができなかった。

【0082】比較例7のペレットをシリンドー温度280℃、金型温度80℃に設定した射出成形機により100mm×100mm×厚さ3mmの平板を成形した。この成形板の成形外観評価結果を表1に示す。

【0083】成形品表面には、くもりの発生と光沢低下が見られ、良好な成形板を得ることができなかった。

【0084】

【表1】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
【配合（部）】 PC（S2000FN）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グ ラ フ ト 共 重 合 体	A-1（実施例1）	5	11	5	11								
	A-2（実施例2）					5	11						
	B-1（比較例1）							5	11	5	11		
シ リ コ ー ン オ イ ル （TSF433）												5	11
テ フ ロ ン			0.3	0.3	0.3	0.3			0.3	0.3		0.3	0.3
混 練 性 評 価 結 果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
成 形 外 観 評 価 結 果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-
UL94 V試験	合計燃焼時間（秒）	29	20	15	11	21	18	55	39	47	34	210	-
3.2mm 厚み	ドリッ プ 本 数 （10本中の本数）	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	10	-
	判 定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1	V-0	V-0	不適合	-
UL94 V試験	合計燃焼時間（秒）	48	41	43	37	49	44	290	105	88	87	312	-
1.6mm 厚み	ドリッ プ 本 数 （10本中の本数）	0	0	0	0	0	0	7	7	0	0	10	-
	判 定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	不適合	不適合	V-1	V-1	不適合	-

【0085】実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

【0086】1） 実施例1および2のグラフト共重合体（A-1およびA-2）を含む実施例3～8の樹脂組成物は、良好な熱可塑性樹脂との混練性、良好な成形外観を有し、かつ成形品厚み1.6mmでUL94/V-0の合格基準を満たす優れた難燃性を示すことから、実施例1および2のグラフト共重合体は、熱可塑性樹脂用の難燃剤としての性能に優れる。

【0087】2） 比較例1の芳香族基を含有しないポリオルガノシロキサンを含むグラフト共重合体（B-1）を含有する比較例2～5の樹脂組成物は、良好な熱

可塑性樹脂との混練性および良好な成形外観を示すものの、成形品厚み1.6mmでのUL94/V試験での難燃性が劣り、比較例のグラフト共重合体（B-1）は、難燃剤としての工業的利用価値が低い。

【0088】3） 比較例6および7の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂との混練性および／または樹脂組成物の成形外観が低く、工業材料としての価値が低い。

【0089】

【発明の効果】本発明は以上説明したとおりであり、次のように特に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

【0090】1） 本発明に係るグラフト共重合体は、

難燃剤としての性能である熱可塑性樹脂との混練性、得られる樹脂組成物の成形外観および難燃性に優れる。

【0091】2) 特に難燃性と成形外観のバランスは、従来知られているポリオルガノシロキサンを主成分

とした難燃剤およびこれを含む熱可塑性樹脂組成物では得られない非常に高いレベルであり、各種工業材料とりわけOA機器あるいは家電部材のハウジング用材料としての利用価値は極めて高い。